Ueber Xylyl- und Xylylenphenylhydrazine.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

zur

Erlangung der Doktorwürde

eingereicht von

Heinrich Wiesenthal
aus Leipzig.

Leipzig
Druck von Max Hoffmann.

1893.

Seiner inniggeliebten Mutter

in tiefster Verehrung und Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0148

Substituiren wir in dem freien Diamid $H_2N—NH_2$ ein H Atom in einer Amidogruppe durch ein einwerthiges Radikal, so erhalten wir ein primäres Hydrazin, während die Substitution zweier H Atome in derselben Amidogruppe secundäre unsymmetrische, in verschiedenen Amidogruppen secundäre, symmetrische Hydrazine ergiebt.

Sowohl in chemischer als auch in physikalischer Hinsicht sind die Hydrazine den Aminen ähnlich. Beide sind starke Basen, die mit Säuren Salze bilden. Ein charakteristischer Unterschied besteht in der leichten Oxydirbarkeit der Hydrazine, in ihrer Fähigkeit Fehlingsche Lösung zu reduciren. Mit Kaliumnitrit behandelt wird im primären Hydrazin das H-Atom der Imidgruppe durch NO substituirt, wir erhalten also ein Nitrosohydrazin. Mit Aldehyden, Ketonen, Ketonsäuren und Säureanhydriden setzen sich die Hydrazine leicht um zu Verbindungen, die meist eingehend untersucht sind.

Der einfachste und zugleich wichtigste Repräsentant ist das der aromatischen Reihe zugehörende Phenylhydrazin, das in jüngster Zeit auch für die Technik mehrfache Bedeutung gewonnen hat. Im Jahre 1886 fand Ludwig Knorr, der bereits die Hydrazinverbindung eines Alkaloids, des Piperidins, hergestellt hatte, das als Fiebermittel oft gebrauchte Antipyrin durch Einwirkung des Acetessigester auf Hydrazine. Einige Jahre früher liess sich die Badische Anilin- und Sodafabrik ein Verfahren zur Herstellung eines Farbstoffes patentiren, der sich durch Einwirkung von Phenylhy-

drazin auf Dioxyweinsäure und Überführung des Condensationsproductes in die Sulfosäuren ergab und Tartrazin genannt wurde. Das Tartrazin ist also eine Disulfosäure des Dioxyweinsäure-Dihydrazids.

Das Verdienst, die erste primäre, aromatische Hydrazinverbindung entdeckt zu haben, gehört unstreitig Strecker und Römer, wenn auch die von ihnen gefundenen Basen weder in ihrer Zusammensetzung noch in ihren Eigenschaften erkannt wurden. Zu einer Lösung sauren schwefligsauren Kali fügte Römer nach und nach Diazobenzolnitrat und erhielt, wenn die Lösung concentrirt war, beim Erkalten einen gelbgefärbten Krystallbrei, der mehrfach umkrystallisirt farblose glänzende Schuppen eines Kalisalzes ergab. Den Prozess erklärte er nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5N - NNO_3 + 2HKSSO_3 + H_2O = C_6H_7N_2SO_3K + H_2SO_4 + KNO_3.$$

Das charakteristische Verhalten gegen leicht reducirbare Metalloxyde fiel ihm schon auf. Bei der Behandlung der Diazobenzolsulfosäure mit $KHSO_3$ erhält Römer nach Zersetzung des Salzes eine Säure, die um vier H Atome reicher ist als die Diazobenzolsulfosäure und deren Constitution seiner Vermuthung nach die folgende ist:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} NH-NH_2 \\ SO_3H. \end{matrix}$$

Emil Fischer war es, der im Jahre 1877 die eben angedeuteten Versuche wiederholte und in der richtigen Erkennung der Ergebnisse zu den bis dahin wenigen, bekannten Verbindungen mit complicirten N Gruppen, den Azo-, Hydrazo- und Diazokörpern eine neue Klasse Stickstoffreicher Verbindungen, die Hydrazine fügte. Zu diesem Namen mochte ihn einerseits die Reminiscens an die Amine, andererseits an das Hydrazobenzol bestimmt haben.

Aus der Existenz des Phosphorwasserstoffs $H_2 = P - P = H_2$ schloss er richtigerweise auf die des zur Zeit noch unbekannten Diamids $H_2 = N - N = H_2$. Die Methoden, nach denen er die Hydrazine herstellt, beruhen beide Male auf Reduction. Zuerst wiederholt er die von Strecker & Römer ausgeführten Versuche, indem er schwefligsaure Alkalien auf Salze der Diazokörper einwirken lässt und die Reaktionsprodukte dann reducirt. Die erhaltenen Resultate sind wenigstens theoretisch andere.

Am wichtigsten in dieser Arbeit ist die Herstellung des Phenylhydrazins: Anilin löst er in verd. Salzsäure, führt es in Diazobenzolchlorid über und trägt diese Lösung unter guter Kühlung in Na_2SO_3 ein. Essigsäure und Zink bewirken dann die Ausscheidung des hydrazinsulfonsauren Natriums, aus dem die freie Base durch Zersetzen dieses Salzes abgeschieden wird. Nachdem er ihre Eigenschaften studirt, stellt er Methyl und Aethylderivate her, lässt schweflige Säure, Benzalchlorid, Acetylchlorid, Oxalester einwirken und schliesst mit den Umsetzungen zwischen seinem Hydrazin und Aldehyden, Ketonen, Cyan, Schwefel und Jod.

Ist die oben angeführte Reductionsmethode auf die Herstellung der primären, aromatischen Basen beschränkt, so erweist sich die zweite Synthese, die Reduction der Nitrosamine schon deshalb weit wichtiger, da sie ja die Gewinnung secundärer Basen sowohl der Fett- als auch der aromatischen Reihe ermöglicht.

Nach einem interessanten historischen Überblick über die von Wertheim & Geuther entdeckten Nitrosamine geht Fischer zu seinem eigentlichen Thema über.

Zinkstaub und Essigsäure oder Natriumamalgam lässt er unter guter Kühlung auf die in Alkohol gelössten Nitrosamine einwirken und stellt dann ferner das Methylphenylhydrazin her, das sich als ein schwach braunes, aromatisch riechendes Öl ergab. In Wasser

schwer, in Alkohol, Aether oder Chloroform leichtlöslich, reduzirt es zum Unterschied von $C_6H_5HN-NH_2$ die Fehlingsche Lösung erst in der Wärme. Mit Phenylsenföl, Benzoylchlorid und Benzaldehyd bildet es gut krystallisirte Derivate. Der Prozess, nach dem die Reduction der Nitrosamine vor sich geht, entspricht folgender Formelgleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > N-NO + 2H_2 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} > N-NH_2.$$

Die Herstellung solcher Hydrazinderivate war aber schon wegen der Beschaffung des Ausgangsmaterials und wegen der zahlreichen Nebenreaktionen eine complicirte. Da gab A. Michaelis (Ann. 252) im Jahre 1888 die Synthese für eine unsymmetrische, secundäre Hydrazinverbindung von der Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ Na \end{matrix} > N-NH_2$$

an, die einmal den Vortheil einer verhältnissmässig einfachen Darstellung für sich hatte, dann aber besonders deswegen von Bedeutung war, weil sich das Na durch beliebige einwerthige Radicale substituiren liess.

Zu 60 gr $C_6H_5HNNH_2$, das im Paraffinbad in einer Retorte auf circa 130° erwärmt wurde, fügte er ganz allmählig 8 gr klein geschnittenes Na. Die Lösung des letzteren war Anfangs von einer sehr stürmischen Reaktion begleitet, die aber beim weiteren Eintragen nachliess. War das letzte Stück Na hinzugefügt, so leitete er gut getrocknetes Wasserstoffgas durch die Retorte und erhöhte die Temperatur auf 160°. So bald das letzte Na partikelchen gelöst erschien, wurde der Retorteninhalt bei vermindertem Luftdrucke und einer Temperatur von circa 200° der Destillation unterworfen. Anilin und überschüssiges Phenylhydrazin gingen über, während das in der Retorte zurückge-

bliebene Natriumphenylhydrazin in der Hitze eine zähflüssige Masse bildete, die erkaltet, fest wurde. Nur durch Zerschlagen der Retorte ist das gewonnene Produkt vom Glase zu befreien. Nach beendeter Herstellung wurde die Retorte unter trockenem Benzol zerschlagen, da sich $\begin{matrix} C_6H_5 \\ Na \end{matrix} > NNH_2$ an der Luft entzündet.

B. Philips, Schüler von Michaelis, stellte dann die bereits von E. Fischer bekannten Alkylderivate her und fügte Propyl-Benzyl- und Butylphenylhydrazin als neue hinzu.

Das Benzylphenylhydrazin, das unrein schon von Antrick (Ann. 227) erhalten wurde, liess sich leicht durch Einwirkung von $C_6H_5CH_2Cl$ auf Natriumphenylhydrazin herstellen. Die Reaction zwischen Chlorid und Hydrazin war eine sehr heftige, aber bei guter Kühlung liess sich dieselbe leicht reguliren. Die auftretenden Verunreinigungen wie Benzylanilin und Phenylhydrazin wurden mit Hilfe der salzsauren Salze entfernt. Das HCl salz des Benzylphenylhydrazins ergab anfangs schwach gelbe in angesäuertem Wasser lösliche Nadeln, die in kochendem HCl haltigem Wasser aufgelösst beim Erkalten sich als farblose Krystalle ausscheiden. Die reine Base ist ein dickflüssiges, braunes Öl, das in der Kälte zu farblosen, strahlenförmig gruppirten Nadeln erstarrt.

Reagiren die Alkylhalogene glatt mit dem Natriumphenylhydrazin, so gestaltet sich die Einführung von Säureradikalen mittelst Chloriden und Anhydriden schon complizirter. F. Schmidt studirte die Einwirkung von Acetylchlorid, Butyryl- und Benzoylchlorid auf Natriumphenylhydrazin.

Interessant ist die Herstellung der secund. Dihydrazine, welche in ähnlicher Weise mittelst der Olefinhalogene und zwar der Bromide von O. Burghard ausgeführt wurde.

Zu dem feinst gepulverten unter trockenem Benzol suspendirten Natriumphenylhydrazin liess er die auf Na berechnete Menge $C_2H_4Br_2$ zufliessen und erhielt unter lebhafter Entwicklung gasförmigen Vinylbromids neben dem ausgeschiedenen BrNa das Aethylenphenylhydrazin in schönen Krystallen. Die Einwirkung war also nach folgender Formel vor sich gegangen:

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ CH_2Br \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5 \\ > \\ Na \end{matrix} N-NH_2 = 2NaBr +$$

$$C_2H_4 < \begin{matrix} C_6H_5NNH_2 \\ C_6H_5NNH_2 \end{matrix} \text{ und}$$

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ CH_2Br \end{matrix} + C_6H_5NaNNH_2 = NaBr +$$

$$C_2H_3Br + C_6H_5NHNH_2.$$

Das Aethylenphenylhydrazin ist eine zweisäurige Base, die gut krystallisirte Salze bildet, von denen wir in genannter Arbeit das schwefel- salpeter- salz- und oxalsaure dargestellt finden. Im Weiteren hat Burchard ganz die analogen Umsetzungen wie Philips mit den Alkyl und Olefinhalogenen studirt. Hervorheben möchte ich noch den einen Versuch, die Base mittelst HgO in ein Tetrazon umzuwandeln. Burchard erhält zwar beim Durchschütteln seiner in Aether gelösten Base mit HgO einen den Tetrazonen ähnlichen Körper, kann diesen aber seiner leichten Veränderlichkeit wegen nicht analysenrein herstellen. Dasselbe fand ich bei meinen Untersuchungen bestätigt, dass nemlich secundäre Dihydrazine keine analysenreinen Tetrazone ergeben.

Analog der Arbeit Burchards hat O. Lampe die Reaction von Trimethylenbromid auf Natriumphenylhydrazin untersucht. Statt des erwarteten Trimethylenphenylhydrazins ergab sich Phenylpyrazolidin nach folgender Formel:

$$2C_6H_5NaNNH_2 + C_3H_6Br_2 = 2NaBr + C_6H_5NHNH_2 + C_6H_5NNH.\ \backslash\ /\ C_3H_6$$

Die Ausführung ist den bereits erwähnten völlig analog. Das Phenylpyrazolidin, eine schwach gefärbte Flüssigkeit mit stark basischen Eigenschaften reducirt die Fehlingsche Lösung erst in der Wärme und bildet mit alkoholischer Pikrinsäurelösung ein krystallinisches Pikrat. Des Weiteren stellt er Derivate mit Phenylsenföl, Phenylcyanat her und erwähnt zum Schluss die Oxy- und Dioxyverbindungen seines Körpers.

Auf Veranlassung des Herrn Professor A. Michaelis, untersuchte ich die Einwirkung des Xylylchlorids, und zwar aus nahe liegenden Gründen der Metaverbindung auf Natriumphenylhydrazin.

Das Metaxylylchlorid stellte ich mir her, indem ich in siedendes Metaxylol im Sonnenlichte gut getrocknetes Chlor einleitete bis zur berechneten Menge:

$$C_6H_4CH_3CH_3 + Cl_2 = C_6H_4CH_3CH_2Cl. + HCl.$$

oder in molecularen Verhältnissen:

$$106 + 71 = 140{,}5 + 36{,}5$$
$$110 : 71 = 100 : x.;$$

Das goldgelbe Chlorirungsproduct der fractionirten Destillation unterworfen ergab anfangs ziemlich viel Polychloride, die höher als 200° siedeten. Nach wiederholt modificirt angestellten Versuchen hatte ich die nothwendigen Cautelen insoweit herausgefunden, dass sich ein zwischen 197—200° übergehendes Fractionsproduct in nahezu quantitativen Verhältnissen ergab. Wiederholtes Waschen des Chlorids zur Entfernung der freien Salzsäure und Trocknen über Clorcalcium, so wie erneutes Fractioniren lieferten ein reines farbloses, die Schleimhäute stark afficirendes Product, das auch nach längerem Stehen an der Luft flüssig bleibt, während die Polychloride syrupartig und fest wurden.

Nach den Angaben von A. Michaelis (Ann. Bd. 252) stellte ich mir sodann das Natriumphenylhydrazin her, das ich, soweit es ging, durch Destillation im Vacuum von dem als Nebenproduct auftretenden Anilin und dem nicht angegriffenen Phenylhydrazin befreite.

Feinst gepulvert und möglichst von dem Glase der Retorte befreit, wurde es mit völlig trockenem Benzol in einen Kolben gespült, der am Rückflusskühler stand. Unter fortgesetztem Umschütteln fügte ich in kleinen Quantitäten die auf den Gehalt an Natrium berechnete Menge des Xylylchlorids hinzu und die beginnende Reaktion versetzte das Benzol in lebhaftes Kochen. Sorgfältige Kühlung während des Beginns der Umsetzung und dann mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade führten die Reaction zu Ende, bewirkten also die völlige Ausscheidung des Chlornatriums.

Der Prozess findet nach folgender Gleichung statt:

$$C_6H_4CH_3CH_2Cl + C_6H_5NaN.NH_2 = \begin{matrix} C_6H_4CH_3CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\Big\}N-NH_2 + NaCl$$

Der Kolbeninhalt wurde, nachdem das gelbe Natriumphenylhydrazin verschwunden war und nur noch weisses Chlornatrium am Boden lag, in einen Scheidetrichter gegeben und mit viel Wasser durchgeschüttelt.

Die wässrige Schicht, die das Chlornatrium gelöst enthält, wird von der Benzolschicht abgetrennt und letztere nach wiederholtem Waschen mit Wasser auf die Base verarbeitet. Ausser der Base nun enthält die Benzollösung neben anderen organischen Verunreinigungen noch vorwiegend Phenylhydrazin, da das angewendete Natriumphenylhydrazin selbst im Vacuum nie ganz von ersterem zu befreien ist. Zur Reinigung fügt man zur Benzollösung concentrirte Salzsäure. Der sich absetzende Niederschlag ist das in Benzol unlösliche salzsaure Phenylhydrazin, während das salzsaure Salz der gewünschten Base in Lösung bleibt. Durch Abdampfen des Lösungsmittels und wiederholtes Ausziehen des Rückstandes mit Benzol erhielt ich das salzsaure Metaxylylphenylhydrazin als gelbrothe, schwach krystallinische Masse, die, tüchtig mit Aether gewaschen,

rein weiss wurde. In Wasser nicht völlig löslich, da es zersetzt und Base abgeschieden wird, löst es sich leicht in mit Salz- oder Salpetersäure angesäuertem Wasser.

Zur Chlorbestimmung wendete ich 0,3670 Gr. Substanz an, löste diese in verdünnter Salpetersäure, fügte zur Zerstörung der organischen Substanz concentrirte Salpetersäure hinzu und fällte in der Hitze mit $AgONO_2$;

Ich erhielt

I: 0,2086 Gr. AgCl

berechnet für die Formel

$$\begin{matrix} C_6H_4CH_3CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix} > N - NH_2HCl$$

Theorie:	Gefunden:
14,28 % Cl.	14,06 % Cl.

Bei 163° schmilzt das Salz zu einer klaren, durchsichtigen Flüssigkeit.

Das in verdünnter Salzsäure gelöste Salz zersetzte ich mit Kalilauge, extrahirte mit Aether, solange sich dieser noch färbte und erhielt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels die Base als schwach rothen Syrup, der selbst nach wochenlangem Stehen in einer Kältemischung nicht fest wurde.

Benzylidenmetaxylylphenylhydrazin.

$$\begin{matrix} C_6H_4CH_3CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix} > N.N. < \begin{matrix} C.H. \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

In quantitativen Verhältnissen fügte ich zur ätherischen Lösung der Base Benzaldehyd. Die Umsetzung ging nach folgender Formel vor sich:

$$\begin{matrix} C_6H_4CH_3CH_2 \\ C_6H_4 \end{matrix} > N.-N.H_2 + C_6H_5COH =$$

$$\begin{matrix} C_6H_4CH_3CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix} > N-N < \begin{matrix} CH \\ C_6H_5 \end{matrix} + H_2O.$$

Geringe Erwärmung und das sich ausscheidende, die klare Flüssigkeit trübende Wasser zeigten den Be-

ginn der Reaction an, die durch Erhitzen befördert wurde. Erst nach mehrtägigem Stehen schieden sich an den Gefässwänden rothe Krystalle ab, die in Petroläther löslich waren und sich in der Kälte farblos ausschieden.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

I. Substanz: 0,2407 gr.

CO_2 0,7390

H_2O 0,1465

Berechnet nach der Formel: $C_{21}.H_{20}N_2$.

Theorie:	Gefunden:
C: 84,0 %	83,7 %
H: 6,6 %	6,6 %

Diphenylmetaxylylsulfo-Semicarbazid.

$$C_6H_4CH_3CH_2 \\ C_6H_5 > N.N.H_2 + CS.N.C_6H_5 =$$

$$C_6H_4CH_3CH_2 \\ C_6H_5 > N.N.C.S.N.H.C_6H_5.$$

Zu der in Alkohol gelösten Base fügte ich nach obigen Verhältnissen Phenylsenföl.

Schon in der Kälte schied sich ein schwach gelber Körper aus, der in kaltem Alkohol kaum, in heissem leicht löslich ist, und in schönen weissen Nadeln auskrystallisirt.

Bei 137° schmolz er zu einer klaren Flüssigkeit.

Eine Schwefelbestimmung ergab von:

0,4393 gr Substanz

$BaSO_4$: 0,3100 gr;

Berechnet für die Formel:

C21H21N3S

Theorie:	Gefunden:
S: 9,2 %	9,6 %

Monoacetylmetaxylylphenylhydrazin.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_4CH_3CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix}\right\} N.N.H.CH_3C.O.$$

Nach obigen Verhältnissen fügte ich Essigsäureanhydrid zur Lösung der Base und goss das Gemisch in kaltes Wasser ein, wodurch ich ein rothbraunes Oel erhielt. Mit verdünnter Essigsäure gekocht, löste sich dieses, um in der Kälte in schönen weisen Krystallen auszufallen.

Die Elementaranalyse ergab von

*) 0,0495 Gr. Substanz

folgende Werthe:

CO_2: 0,1364

H_2O: 0,0315

berechnet für die Formel C16H18N2O.

Theorie:	Gefunden:
75,5% C.	75,15% C.
7,08% H.	7,07% H.

Metaxylylphenylthionylhydrazon.

Wie zahlreiche Untersuchungen ergeben, zeigen die mit Sauerstoff verbundenen Aldehyd- und Ketonreste die Eigenschaft in Hydrazinderivaten (z. B. Phenylhydrazin) 2 Wasserstoffatome leicht zu substituiren. Derartige Substitutionen waren aber immer nur mit kohlenstoffhaltigen Resten vorgenommen worden, und deshalb lag die Frage nahe, ob anorganische Reste mit ähnlichen Eigenschaften begabt seien. A. Michaelis stellte nun im Jahre 1889 Untersuchungen an, als deren Resultate er besonders leicht das Radikal des Thionylchlorid, das zweiwerthige Thionyl SO befähigt fand, zwei H-Atome zu vertreten, während andere Radikale

*) Die Acetyl-Verbindung ist sehr voluminös, deshalb nehme ich so wenig.

schwer oder überhaupt nicht in Hydrazine einzuführen sind.

A. Michaelis löste 3 Mol. Phenylhydrazin in wasserfreiem Aether und fügte bei sorgfältiger Kühlung unter stetem Umschütteln allmählig 1 Mol. $SOCl_2$ in aetherischer Lösung hinzu. Unter lebhaftem Zischen scheidet sich das salzsaure Phenylhydrazin so reichlich aus, dass bald der ganze Kolbeninhalt zu einer breiförmigen Masse erstarrt. Die Anfangs verschwindende, dann aber bleibende Rothfärbung zeigt das Ende der Reaktion an. Nach Entfernung des Aethers und tüchtigem Auswaschen mit lauwarmem Wasser und Alkohol presst er den Rückstand zwischen Filtrirpapier und lässt ihn trocknen. Aus heissem Alkohol kommt dann das Thionylphenylhydrazon in schön gelben Krystallen zum Vorschein. Weiter schildert dann der Autor in dieser Abhandlung die Eigenschaften des neuen Körpers und stellt nach analoger Methode das Thionyläthylphenylhydrazon her.

Die berechnete Menge Thionylanilin fügte ich zur wässrigen Lösung meines salzsauren Salzes und durch Hinzugeben von Essigsäure schied sich schweflige Säure aus. Tüchtig umgeschüttelt setzte sich an den Wänden des Gefässes eine schwach gelbe, zähflüssige Masse ab, die trotz langem Aufbewahren in einer Kältemischung Syrupconsistenz beibehielt. Im Scheidetrichter abgehoben und mit Aether gewaschen wurde sie allmählig fest. In Aether schwer, in Petrolaether leicht löslich, kommt sie aus keinem der beiden crystallinisch heraus. Aus Alkohol, besser noch aus einem Gemisch von $^1/_3$ Petrolaether und $^2/_3$ Aether erscheint sie in schönen Nadeln. Auch die Mutterlauge lieferte noch ein ziemliches Quantum der Verbindung.

Schmelzpunct 43,5°.

Schwefelbestimmung:

Substanz: 0,2615 gr.

$BaSO_4 = 0{,}2317$;

berechnet für die Formel:

$C_{14}H_{14}N_2S.O.$

Theorie:	Gefunden:
S. 12,4%	12,2%

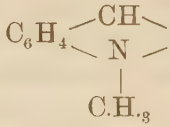
Indolderivate des Xylylphenylhydrazin.

Analog dem Hydroxylamin vereinigen sich die Hydrazine unter Abspaltung von H_2O mit den Ketonen, Diketonen und Ketonsäuren und zwar gilt dies für die secundären Hydrazine symmetrischer und unsymmetrischer Art. Die ersten derartigen Versuche wurden von Reisenegger beschrieben und von E. Fischer in Gemeinschaft mit Jourdan erweitert. In der diesbezüglichen Arbeit (Berichte: 84) stellen sie zuerst die Phenylhydrazinbrenztraubensäure als ein schwach gelbes Krystallpulver her und untersuchen ihre Eigenschaften eingehend. Während die analogen Verbindungen schon durch verdünnte Säuren in ihre Componenten gespalten werden zeigt sich die Hydrazinbrenztraubensäure gegen Mineralsäuren beständig. Mit starker HCl gekocht zersetzt sie sich, ein dunkles, harziges Produkt bildend.

Ein anderes Verhalten zeigt die Methylphenylhydrazinbrenztraubensäure. Mit 10% Salzsäure erwärmt färbt sie sich rothgelb und geht in Lösung. Bei stärkerem Erhitzen schwindet die Färbung und farblose, feine Nadeln, deren Abscheidung durch Wasser vermehrt wird, fallen aus, während in der sauren Flüssigkeit beträchtliche Mengen Ammoniak vorhanden sind. Die neue Verbindung krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen Nadeln, ist in NaOH; Na_2OCO_2; NH_3 löslich, wird aber durch verdünnte Säuren unverändert wieder ausgefällt.

Das eigenartige Verhalten, das die Traubensäurederivate beim Erwärmen mit Salzsäure zeigten, veran-

lasste ein Jahr später Fischer und Hess (Ber. 84) zu einer eingehenden Untersuchung dieser Vorgänge. Sie kamen zu dem Endresultat: die Schwefelsäure entzieht der Brenztraubensäureverbindung, resp. ihrem Methylderivat ein Molecül NH_3 und das Hydrazin wird in ein Indolderivat, nemlich die Carbonsäure übergeführt. Durch Ueberhitzen letzterer Verbindung spalteten sie Kohlensäure ab, und erhielten eine Base, die sich durch ihre Eigenschaften und ihre Konstitution als ein Indol erwies, der also folgende Constitutionsformel zukam:



Analoge Resultate ergaben Untersuchungen mit dem Aethylphenylhydrazin. Eine Erweiterung dieser Arbeiten lieferte im Jahre darauf Antrick (Ann. 227) durch Herstellung des Benzylindols.

Ausgehend von dem Benzylanilin, das er mittelst Natrium in das Benzylphenylnitrosamin umsetzte, fand er die Reduction des letzteren zu Benzylphenylhydrazin mittelst Zinkstaub und Essigsäure leicht von Statten gehend. Ohne das gewünschte Product rein zu haben, vermischte er es mit der molekularen Menge Brenztraubensäure und erhielt die Benzylphenylhydrazinbrenztraubensäure als ein rothbraunes Oel, das er sogleich zur Indolcarbonsäure verarbeitete, die er auch nach der beschriebenen Methode in quantitativer Ausbeute bekam.

Um die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methoden zu prüfen, stellte ich die gleichen Versuche, nur wenig modifiziert mit meinem Xylylphenylhydrazin an und schicke voraus, dass ich im Wesentlichen zu denselben Resultaten gekommen bin.

Der erste Prozess, die Herstellung der Metaxylyl-

phenylhydrazinbrenztraubensäure geht nach folgender Formel vor sich:

$$C_6H_4CH_3CH_2 \\ C_6H_5 > N.N.H_2 + COC.H_3C.OOH =$$

$$C_6H_4CH_3CH_2 \\ C_6H_5 > N.N.C < \begin{matrix} CH_3 \\ COOH \end{matrix} + H_2O.$$

oder in quantitativen Verhältnissen

21 : 9.

Zehn Gramm der reinen Base löste ich in Aether, fügte unter Umrühren nach und nach 5 Gramm Ketonsäure hinzu, ohne eintretende Reaktion zu bemerken. Die rothe ätherische Lösung lies ich stehen, und nach einigen Tagen krystallisirte die Hydrazinbrenztraubensäure in Nadeln heraus, die ich durch wiederholtes Lösen in Aether nahezu farblos erhielt, während Antrick die analoge Benzylverbindung nur als ein rothbraunes Oel bekam, das er nicht reinigen konnte. In einer Porzellanschale versetzte ich diese Verbindung sodann mit einer bedeutend überschüssigen Menge verdünnter Salzsäure (concentrierte Salzsäure beschleunigt die Zersetzung, vermindert aber die Ausbeute), erwärmte unter fortwährendem Umrühren etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, und allmählich ging die Brenztraubensäureverbindung, wenigstens zum grössten Theil, in Lösung.

Um diese von der zurückbleibenden rothen Schmiere zu reinigen, filtrirte ich und stellte die gelbrothe, klare Lösung in die Kälte. Nach etwa einem Tage fielen herrliche, centimetergrosse Krystalle aus, die schon bei schwacher Vergrösserung rhombische Formen erkennen liessen. Mikroskopisch betrachtet zeigten sie vorwiegend Pyramide und Prisma. In Alkohol und Aether sind sie wohl löslich, fallen aber nur aus Eissessig gut heraus. Die rothbraune Schmiere löste sich in Natriumcarbonat, enthielt also wie ich vermuthet noch Säure.

Da die überschüssig angewendete Hydrazinketonsäure im Alcali unlöslich ist, konnte ich aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure den Rest der Carbonsäure fällen.

Nach sorgfältigem Trocknen ergab letztere bei der Elementaranalyse folgende Werthe:

Angewendete Substanz 0,1710 gr.

CO_2: 0,4793 gr.

H_2O: 0,0930 gr.

Berechnet für die Formel $C_{14}.H_{15}NO_2$.

Theorie:	Gefunden:
C. 76,9 %.	C. 76,5 %.
H. 5,6 %.	H. 6,0 %.

Auch dieser Versuch bestätigt die von Fischer ausgesprochene Annahme, dass aus einem solchen Hydrazinderivat das in der Mitte stehende N-Atom mit einem H. der Phenyl- und 2H. der Methyl-Gruppe als Ammoniak austreten muss, um ein Indolderivat bilden zu können.

$$\begin{matrix} C_6H_4CH_3CH_2 \\ C_6H_5 \end{matrix} > N.N.C. < \begin{matrix} CH_3'' \\ COOH \end{matrix} =$$

$$\begin{matrix} C_6H_4CH_3CH_2 \\ C_6H_4 \end{matrix} > N. - C. < \begin{matrix} CH \\ COOH \end{matrix} + NH_3.$$

Einen weiteren Beweis, ein Indolderivat zu haben, lieferte mir das Ueberhitzen meiner Verbindung, also die Abspaltung von Kohlensäure. Das zurückbleibende Oel in Alkohol aufgenommen, zeigte mit einem Fichtenspahn die charakteristische Indolreaktion.

Der zweite Theil meiner Untersuchungen betraf die Einwirkung eines in den Seitenketten disubstituirten Xylols, dem Xylylenbromid, welchem folgende Formel zukommt:

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2Br. \\ CH_2Br. \end{matrix}$$

Dieses Mal arbeitete ich mit dem Bromid, da die Herstellung des analogen Chlorids nicht nur mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft ist, sondern auch sehr schlechte Ausbeute ergiebt.

Meine Voraussetzung, dass das Bromid reactionsfähiger sei, bewahrheitete sich. Zur Darstellung desselben fügt man nach Grimaux (Compt. rend. 70.) zu siedendem Xylol etwa die zwei einhalbfache Gewichtsmenge Brom tropfenweise. Sobald das Gemisch erstarrt ist, wird es mit Aether gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Es ist ein bei 147° schmelzendes weisses krystallinisches Pulver, das erst bei starker Erhitzung die Schleimhäute afficiert.

Die Einwirkung auf Natriumphenylhydrazin vollzog sich nun nach folgender Formelgleichung:

$$C_6H_4CH_2Br.CH_2Br. + 2\,C_6H_5Na.N.N.H_2 =$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2N(C_6H_5)-NH_2 \\ CH_2N(C_6H_5)-NH_2 \end{matrix} + 2\,Na.Br.$$

Die Base nannte ich Metaxylylendiphenylhydrazin.

Zur Ausführung der Reaktion fügte ich die auf den Gehalt an Natrium berechnete Menge meines Di-

bromids in kleinen Portionen zu dem unter trockenem Benzol suspendirten fein zerstossenen Natriumphenylhydrazin. Das Bromid zeigte weit lebhaftere Reaktion als das Chlorid, und das Bromkalium schied sich unter guter Kühlung eher aus. Wie früher wurde es durch Schütteln mit Wasser entfernt, das Benzol abgedampft, aber der Rückstand wurde nicht fest. In Aether schien er sich zu lösen, schied sich aber schon bei einiger Koncentration wieder ab. Ich zog den Rückstand deshalb mit Aether aus und die Lösung ergab beim Verdunsten an der Luft die Base. Jedenfalls erhielt ich sie diesesmal als festes Produkt und brauchte nicht erst von einem Salz auszugehen. In Alkohol ist sie löslich, da sie sich aber trotz längeren Stehens in der Kälte nur syrupartig abscheidet, versuchte ich Krystallisation aus Petroläther. Dieser nimmt sie in der Kälte überhaupt nicht, erwärmt nur spurenweise auf. Geeigneter erscheinen Chloroform und Aethylessigester. Beide sind für die Base vorzügliche Lösungsmittel, sie fällt aus ihnen auch gut krystallinisch aus, aber mehrfach angestellte Elementaranalysen ergaben ein Minus an Kohlenstoff, das zwischen 0,5 und 0,8 % schwankte. Das Metaxylylenphenylhydrazin war also noch nicht völlig rein. Erst ein Gemisch von $^1/_3$ Chloroform und $^2/_3$ Aether lieferte ein reines Product. Tüchtig mit Aether gewaschen (es ging zwar sehr viel Base verloren, aber sie wurde auch nahezu rein weiss) ergaben sich Nadeln, deren Elementaranalyse folgende Werthe lieferte:

I. Substanz 0,2520 gr.

II. Substanz 0,1740 gr.

I. CO_2 0,6935 gr.
H_2O 0,1746 gr.

II. CO_2 0,4795 gr.
H_2O 0,1145 gr.

Theorie:	Gefunden:
I. C. 75,4 %	C. 75,1 %
H 6,9 %	H 7,6 %
II.	C 75,2 %
	H 7,2 %

Stickstoffbestimmung mit dem Eudiometer

Substanz: 0,1480 gr.

N. 23 ccm.

Temperatur: 19°;

Barometer: 762 mm;

N. 0,0265 gr.

Theorie:	Gefunden:
17,6 %	17,9 %.

In verdünnter Salzsäure gelöst, liefert die Base durch concentrirte Salzsäure schön weisse Krystalle des salzsauren Salzes.

Schmelzpunkt 212°;

Berechnet für die Formel:

$$C_6H_4 \begin{cases} C_6H_5 \\ CH_2NNH_2HCl \\ CH_2NNH_2HCl \\ C_6H_5 \end{cases}$$

Theorie:	Gefunden:
I. 18,2 % Cl.	18,1 % Cl.
	18,3 % Cl.

Benzyliden-Metaxylylendiphenylhydrazin.

$$C_6H_4 \begin{cases} C_6H_5 \\ CH_2NNH_2 \\ CH_2NNH_2 \\ C_6H_5 \end{cases} + 2C_6H_5COH =$$

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2NN{<}\begin{matrix} CH \\ C_6H_5 \end{matrix} \\ CH_2NN{<}\begin{matrix} CH \\ C_6H_5 \end{matrix} \end{cases} + 2H_2O.$$

In quantitativen Verhältnissen fügte ich zur Chloroformlösung meiner Base Benzaldehyd. Erwärmung und Trübung zeigten die Reaction an. In der Kälte setzte sich ein fester, schwach gelb gefärbter Körper ab, der aus Äther umkrystallisirt farblose Nadeln darstellt.

Schmelzpunkt 125°

Zur Bestimmung des N.

Substanz 0,1210 gr. 12,3 ccm. N.
Temperatur 21°. Barometer 760 mm.
0,0140 gr. N.

Theorie:	Gefunden:
N. 11,3 %.	11,6 %.

Acetylmetaxylylendiphenylhydrazin.

$$C_6H_4 \begin{cases} CH_2N(C_6H_5)-N.CH_3CO \\ CH_2N(C_6H_5)-N.CH_3CO \end{cases}$$

In quantitativen Verhältnissen fügte ich Essigsäureanhydrid zur ätherischen Lösung der Base, goss die Mischung in kaltes Wasser und erhielt einen weissen stark voluminösen Niederschlag, der mit verdünnter Essigsäure gekocht, beim Erkalten ein farbloses krystallinisches Pulver ergab. Bei 135° schmilzt es zu einer klaren Flüssigkeit.

N Bestimmung.

Berechnet für die Formel: $C_{24}H_{26}N_4O_2$;
8,6 ccm N.
Temperatur 22°;
Barometer 763 mm.
0,00979 gr. N
angew. Substanz 0,072 gr.

Theorie:	Gefunden:
13,9 %.	13,6 %.

Thionylanilinverbindung.

$$C_6H_4 \begin{cases} C_6H_5 \\ CH_2N—N.S.O. \\ CH_2N—N.S.O. \\ C_6H_5 \end{cases} + 2C_6H_5NH_2.$$

Das nach dieser Formel construirte Hydrazin existirt nicht. Das Thionylanilin zur alkoholischen Lösung der Base gefügt, ergab immer nur einen gelbbraunen Syrup, der nicht zu reinigen war. Auch durch Eingiessen des Syrups in verdünnte Essigsäure erhielt ich keinen homogenen Körper.

Metaxylylenphenylhydrazinbernsteinsäure.

Zwei Moleküle des festen Bernsteinsäureanhydrids mit einem Molecül zusammen erhitzt ergaben unter lebhafter Reaction eine hellbraune Schmelze. Mit Alkohol ausgezogen, wird die Bernsteinsäure durch HCl als weisser krystallinischer Körper gefällt. Sie ist eine zweibasische Säure, die den Schmelzpunkt 105° und folgende Formel zeigt:

$$C_6H_4 \begin{cases} C_6H_5 \\ CH_2N—N.HCOC_2H_4COOH \\ CH_2N—N.HCOC_2H_4COOH \\ C_6H_5 \end{cases}$$

N.-Bestimmung.

Substanz: 0,1246 gr.

11 ccm. N.

Temperatur 22°.

Barometer 763 mm.

N. 0,0125 gr.

Theorie:	Gefunden:
10,1 %	10,1 %

Succinylmetaxylylenphenylhydrazin.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} \diagup C_6H_5 \\ CH_2N-NHCO \\ CH_2N-NHCO \\ \diagdown C_6H_5 \end{matrix} > C_2H_4.$$

Diese ringförmig geschlossene Verbindung bildet sich beim Zusammenschmelzen von 1 Molekül der Säure mit 1 Xylylenphenylhydrazin in geringer Menge, es gelang mir aber nicht dieselbe zu isoliren.

Metaxylylenphenyltetrazon.

Um dieses zu bilden, schüttelte ich die ätherische Lösung meiner Base mit gelbem Quecksilberoxyd wiederholt durch, bekam aber nach dem Abfiltriren und Verdunsten des Aethers keinen festen Rückstand. In Alkohol aufgenommen, ergab sich auch aus diesem kein homogener krystallinischer Körper, sondern eine rothbraune Schmiere. Wiederholt angestellte Versuche ergaben gleiche Resultate. Ich verweise auf die analoge Untersuchung von Burchard (Ann. 254).

Vita.

Verfasser dieser Arbeit, Heinrich Wiesenthal wurde am 4. September 1865 zu Leipzig geboren und besuchte zuerst die III. Bürgerschule, sodann das Gymnasium seiner Vaterstadt, um sich als stud. rer. nat. an der Leipziger Universität immatrikuliren zu lassen. Hier hörte er 7 Semester Chemie, Physik, Mineralogie und Botanik und arbeitete in den Laboratorien der Herrn Prof. Ostwald, Wiedemann und Wislicenus. Ein Semester studirte er in Jena unter Prof. Abbé u. Reichert In Rostock fertigte er auf Anregung des Herrn Prof. A. Michaelis vorliegende Dissertation und er ergreift auch an dieser Stelle noch einmal die Gelegenheit, seinem Lehrer für die jederzeit hilfsbereite Unterstützung besten Dank zu sagen. Nach Vollendung dieser Arbeit war der Verfasser einige Jahre in der Technik thätig, so zuletzt als Betriebsleiter einer mitteldeutschen Cementfabrik. Im Sommer 1893 reichte er die Dissertation der philosophischen Fakultät Basel ein und wurde auf Grund derselben und nach einer mündlichen Prüfung in Physikalischer Chemie, Physik, organischer Chemie und Botanik zum Dr. philosophiae promovirt. Es ist ihm eine angenehme Pflicht auch an dieser Stelle den Herrn Prof. Hagenbach-Bischoff, Kahlbaum, Klebs und Nietzky herzlichen Dank zu sagen.